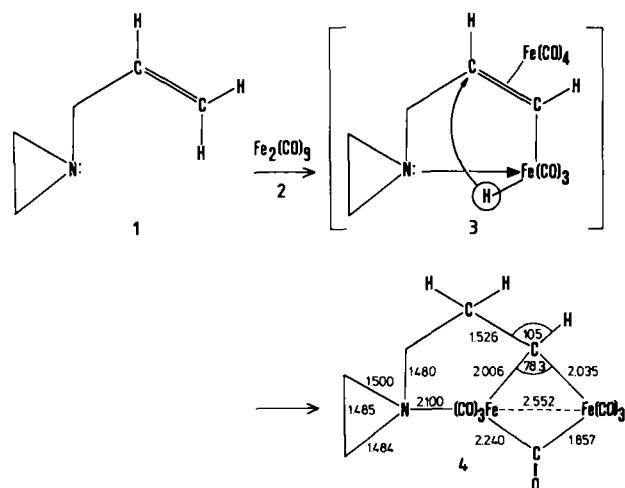


## Verbindungen mit zweifach metalliertem Kohlenstoff durch metallinduzierte Vinyl-Ethylen-Umlagerung\*\*

Von **Rudolf Aumann\***, **Gerald Henkel** und **Bernt Krebs**

Metallkomplexe mit mehrfach metalliertem Kohlenstoff sind aufgrund ihrer strukturellen Verwandtschaft zu Zwischenstufen, die bei Methylen-Übertragungsreaktionen, der Fischer-Tropsch-Synthese sowie der Olefin-Metathese diskutiert werden, von Interesse<sup>[1]</sup>. Wir haben über eine Zweifachmetallierung durch Spaltung zweier geminaler C—C-Bindungen berichtet<sup>[2]</sup> und beschreiben jetzt eine Zweifachmetallierung durch metallinduzierte 1,2-Wanderung einer olefinischen C—H-Bindung. Diese Reaktion läuft aufgrund des „Templat-Effekts“ bevorzugt in  $\gamma$ -Stellung zu einem Donoratom ab: So bildet sich bei Umsetzung von *N*-Allylaziridin 1 mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , 2 in Ether der  $\mu$ -Methylenkomplex 4 (rote Kristalle,  $\text{Fp}=86.5\text{--}87.5^\circ\text{C}$ ; MS:  $m/z$  391; IR (Hexan):  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  2067, 2016, 2000,



Schema 1. Für 4 sind Bindungslängen [Å] und -winkel [°] angegeben.

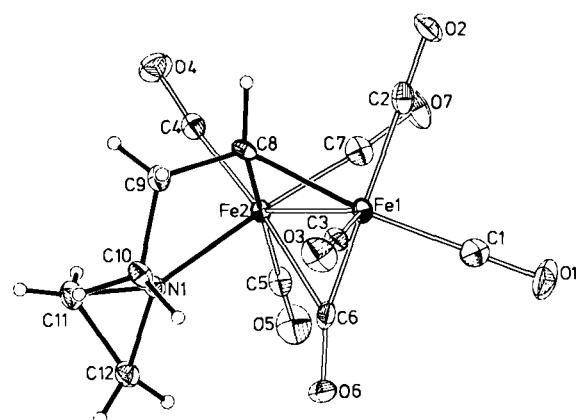


Fig. 1. Molekülstruktur von 4 im Kristall mit Schwingungsellipsoiden (30% Wahrscheinlichkeit). 4 kristallisiert monoklin; Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $a=13.307$  (2),  $b=9.225$  (2),  $c=13.329$  (2) Å,  $\beta=115.98$  (3)°,  $Z=4$  (bei  $-130^\circ\text{C}$ ),  $R=0.044$ .

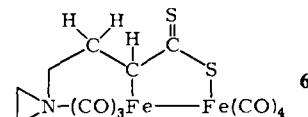
[\*] Prof. Dr. R. Aumann  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Dr. G. Henkel, Prof. Dr. B. Krebs  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

1989, 1965, 1932 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CS}_2=1:2$ ):  $\text{HCF}_2$ ,  $\delta=8.05$  ( $^3J=4.5$ ,  $^5J=2.0$  Hz); <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CFe}_2$ ,  $\delta=136.7$ ) als einzige in Benzol lösliche Verbindung in ca. 10–15% (Schema 1).

Als Vorstufe von 4 postulieren wir einen zweikernigen Vinylkomplex 3, der unter  $\pi, \sigma$ -Umlagerung und Wasserstoffwanderung vom Eisen zum  $\beta$ -C-Atom zu 4 isomertisiert. Das Methylen-C-Atom von 4 ist symmetrisch mit etwa gleichen Bindungslängen an die beiden Fe-Zentren gebunden, die ihrerseits durch eine starke Bindung verknüpft sind (Fig. 1). Das Aziridin-N ergänzt die durch das Methylen-C, durch drei terminale CO- und einen asymmetrisch gebundenen Brücken-CO-Liganden gebildete Koordination von Fe2 zu einem verzerrten Oktaeder. Fe1 ist von den CH- und CO-Brücken sowie von drei terminalen CO-Liganden koordiniert; daneben existiert eine sehr schwache Bindung zu C7 (Fe—C 2.559 (6) Å). Die Bindungen im Aziridin-Ring von 4 sind etwa so lang wie im freien Aziridin (C—C 1.481 (1), C—N 1.475 (1) Å<sup>[4]</sup>), wobei die C—N-Bindung im koordinierten Ring (Mittelwert 1.491 Å) etwas länger ist.



4 reagiert in Lösung langsam mit  $\text{CS}_2$  unter *Insertion* in eine Fe—C- $\sigma$ -Bindung zu 6 (identifiziert durch <sup>1</sup>H-NMR- und MS-Messungen).

Eingegangen am 31. Juli 1981,  
ergänzt am 1. Februar 1982 [Z 983]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 506–512

[1] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 855; 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 800; 21 (1982) 117; F. Garnier, P. Krausz, *J. Mol. Catal.* 8 (1980) 91; E. Verkuijlen, *ibid.* 8 (1980) 53; R. C. Brady, R. Petit, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6182.  
[2] R. Aumann, Horst Wörmann, C. Krüger, *Angew. Chem.* 88 (1976) 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1976) 609; *Chem. Ber.* 110 (1977) 1442.  
[4] B. Bak, S. Skaarup, *J. Mol. Struct.* 10 (1971) 385.

## Selektive Aktivierung einer C—H-Bindung in Ethan durch photoangeregte Cu-Atome\*\*

Von **Geoffrey A. Ozin\***, **Steven A. Mitchell** und **Jamie García-Prieto**

Die auch bei industriellen Prozessen bedeutsame selektive Spaltung von C—H- und C—C-Bindungen<sup>[1]</sup> ist wenig erforscht. Wir berichten über die Anregung des  $^2\text{P} \leftarrow ^2\text{S}$ -Übergangs von Cu-Atomen in Gegenwart von Ethan bei 12 K und über die Folgereaktionen: Es findet eine selektive Insertion von Cu-Atomen in C—H-Bindungen von Ethan statt; die C—C-Bindung wird dagegen nicht angegriffen.

[\*] Prof. Dr. G. A. Ozin, Dr. S. A. Mitchell  
Lash Miller Chemistry Laboratory, University of Toronto  
80 St. George Street, Toronto, Ontario, Canada M5S 1A1 (Kanada)  
Dr. J. García Prieto  
Instituto Mexicano del Petróleo  
Av. Cien Metros, No. 152, 14 D.F. Mexico (Mexiko)

[\*\*] Diese Arbeit wurde im Rahmen des Strategic Energy Programme vom Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC), Canada, unterstützt. S. A. M. dankt dem NSERC, J. G. P. dem Instituto Mexicano del Petróleo für ein Stipendium.